

6

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **57111322 A**

(43) Date of publication of application: 10 . 07 . 82

(51) Int. Cl

**C08J 5/24**

(21) Application number: **55187631**

(22) Date of filing: 29 . 12 . 80

(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**

(72) Inventor:  
**ISHIZAKI EIYACHI  
TERADA IKUTA  
MIYAGAWA TETSUO  
TOMINAGA TORU**

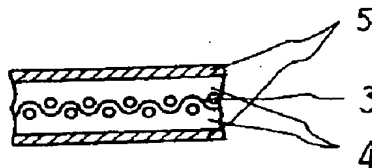
(54) **PREPREG SHEET**

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** A prepreg sheet having good storage stability, prepared by applying cured layers consisting of photocurable resin composition containing a curing agent to both sides of a layer consisting of a curing agent-free thermosetting resin composition infiltrated into a substrate.

**CONSTITUTION:** A prepreg sheet is prepared by impregnation of a substrate 3 (e.g., paper, nonwoven fabric, etc.) with a curing agent-free thermosetting resin (e.g., bisphenol A-derived epoxy resin), followed by drying to form a layer 4 of the thermosetting resin composition, coating both sides of the layer with a photocurable resin (e.g., unsaturated polyester resin) containing a photopolymerization initiator (e.g., benzophenone) and a curing agent for the above thermosetting resin (e.g., boron trifluoride-monoethylamine) and curing the coatings by ultraviolet ray irradiation to form layers 5 consisting of the curing agent-containing photocurable resin composition.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—111322

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 5/24

識別記号

庁内整理番号  
7415—4F

⑯ 公開 昭和57年(1982)7月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ プリブレグシート

⑰ 特 願 昭55—187631

⑱ 出 願 昭55(1980)12月29日

⑲ 発 明 者 石崎英八  
日立市東町四丁目13番1号日立  
化成工業株式会社山崎工場内

⑲ 発 明 者 寺田郁太  
日立市東町四丁目13番1号日立  
化成工業株式会社山崎工場内

⑲ 発 明 者 宮川徹郎  
日立市東町四丁目13番1号日立  
化成工業株式会社山崎工場内

⑲ 発 明 者 富永亨  
日立市東町四丁目13番1号日立  
化成工業株式会社山崎工場内

⑳ 出 願 人 日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番  
1号

㉑ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

プリブレグシート

2. 特許請求の範囲

1. 基材に、硬化剤を含まない熱硬化性樹脂組成物を塗布又は含浸後乾燥し、ついで硬化剤を含む光硬化性樹脂組成物を塗布又は含浸後乾燥し照射して光硬化性樹脂組成物を硬化させてなるプリブレグシート。

3. 発明の詳細な説明

電気機器の絶縁等を使用されるプリブレグシートは一般に樹脂に硬化剤を添加したワニスを基材に塗布含浸し加熱乾燥することによつて半硬化状態にし、使用時に加熱あるいは加熱加圧することにより硬化させ絶縁体として使用されている。

しかし、この方法では常に一定の半硬化状態を保つことが困難であり、半硬化状態が進みすぎたり、足りなかつたりする現象が見られる。また貯蔵中に半硬化状態がすすみすぎるなど貯

蔵安定性にも問題があり、安定性を確保するため冷蔵庫等の冷暗所保管を余儀なくされている。また貯蔵安定性面から使用される硬化剤も潜在性の硬化剤に限られている。

本発明は貯蔵安定性の改良されたプリブレグシートを提供するもので、本発明は、基材に硬化剤を含まない熱硬化性樹脂組成物を塗布又は含浸後乾燥し、ついで硬化剤を含む光硬化性樹脂組成物を塗布又は含浸後乾燥し、照射して光硬化性樹脂を硬化させてなるプリブレグシートに関する。

図面によつて本発明を説明すれば、第1図は従来のプリブレグシートであり、1は基材、2は半硬化した熱硬化性樹脂組成物層である。

第2図は本発明の実施例を示すプリブレグシートであり、3は基材、4は硬化剤を含まない熱硬化性樹脂組成物層、5は硬化剤を含む光硬化した光硬化性樹脂組成物層である。

本発明においては、基材に硬化剤を含まない熱硬化性樹脂組成物を塗布又は含浸後乾燥し、

一つの樹脂層4を形成させ、ついで硬化剤を含む光硬化性樹脂組成物を塗布又は含浸後乾燥し、光照射し光硬化させた層5を設け熱硬化性樹脂の硬化に必要な硬化剤を封じこめ両者が混合しないようにしたブリブレグシートである。この様に熱硬化性樹脂層と硬化剤の間に光硬化した樹脂層が隔膜として作用するためブリブレグシートの貯蔵安定性は著しく向上する。

本発明では、ブリブレグシートの製造工程中、熱硬化性樹脂組成物中には硬化剤がなく、次いで塗布又は含浸される硬化剤を含む光硬化性樹脂組成物は溶媒を除去する乾燥を経て光により硬化されるため熱硬化反応はほとんどなく常に一定の半硬化状態のブリブレグシートが得られる。このブリブレグシートは使用時、加熱あるいは加熱加圧することにより光硬化した部分が熱軟化し、熱硬化性樹脂と硬化剤が混じり合い硬化することが可能となる。

本発明において基材としては、紙、フィルム、有機又は無機の不織布又は織布などを単独ある

結合を有するエポキシエステル樹脂、反応性不飽和結合を有するポリブタジエン樹脂などがあげられる。

本発明における光硬化性樹脂組成物には光重合開始剤を用いることが必要である。これらの例としてベンゾフェノン、ミヒラーケトン、アントラキノンおよびベンゾインアルキルエーテル等が挙げられる。また光硬化性樹脂組成物には、必要に応じて反応性不飽和結合を有する単量体を使用する。その例としては、スチレン、2-エチルヘキシルアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、<sup>トリス(4-ヒドロキシベンゾイル)プロパント</sup>メタクリレートなどがあげられる。

本発明において熱硬化性樹脂組成物および光硬化性樹脂組成物を基材に塗布乾燥する方法、条件等は通常の方法、条件等が採用され特に制限はない。照射される光としては紫外線が好ましい。

本発明の実施例を説明する。

いは組み合わせて用いる。

硬化剤を含まない熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂を含み必要に応じて硬化促進剤、溶媒などを含んでもよい。

熱硬化性樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、シリコン樹脂などがあげられる。

熱硬化性樹脂を硬化させるための硬化剤は、樹脂に応じて用いられ特に制限はない。例えばエポキシ樹脂に対しては、三フッ化ホウ素モノエチルアミン、2-エチル-4-メチル-イミダゾール等のイミダゾール系の化合物、酸無水物などの硬化剤が用いられる。

硬化剤を含む光硬化性樹脂組成物は、光硬化性樹脂、<sup>光重合開始剤</sup>光重合開始剤の他に必要に応じて溶媒などを含んでもよい。

光硬化性樹脂としては分子内に光反応性不飽和結合を有する化合物が用いられ、その例としては、不飽和ポリエステル樹脂、反応性不飽和

#### 実施例1

熱硬化性樹脂組成物としてシエル化学社製ビスフェノール型エポキシ樹脂エビコート828とエビコート1004をそれぞれ85重量部と15重量部を溶媒メチルエチルケトン100重量部に溶解したものを、ガラスクロス(日東紡績社製WE09D)に塗布し80℃で30分乾燥した。樹脂付着量は80g/m<sup>2</sup>であつた。

次に光硬化性樹脂としてイソフタル酸581g(3.5モル)、無水マレイン酸98g(1モル)、アジピン酸803g(5.5モル)、ジエチレングリコール1166g(11モル)を四つ口フラスコに仕込み窒素ガスを吹きこみながら攪拌し180℃で1時間保持し210~220℃で反応を続け酸化20の不飽和ポリエステルを得た。この不飽和ポリエステル20重量部をアセトン70重量部に溶かしスチレン10重量部を添加し不飽和ポリエステルワニスを作成した。この不飽和ポリエステルワニス100重量部に対し光重合開始剤ベンゾフェノン1重量部と熱硬化剤キユアゾール

2 PZ-CN (四国化成工業社製イミダゾール系エポキシ樹脂硬化剤) 6重量部を添加混合溶解したものを上記エポキシ樹脂付着ガラスクロスの上に塗布し70℃で約25分間乾燥した。ワニス付着量は10g/m<sup>2</sup>であつた。その後、紫外線照射装置(オーク製作所、型式CHM3000)によつて照度1800μw/cm<sup>2</sup>で約3分間照射し光硬化性樹脂のみを硬化させプリプレグシートを得た。

#### 実施例2

熱硬化性樹脂組成物としてノボラック型エポキシDEN438(ダウ・ケミカル社製)95重量部とクレゾールノボラック型エポキシECN1280(チバ社製)5重量部を溶媒メチルエチルケトン100重量部に溶解混合したものをガラスクロス(日東紡績社製WE09D)に塗布し80℃で30分間乾燥し樹脂付着量80g/m<sup>2</sup>のガラスクロスを得た。

光硬化性樹脂としてシエル化学社製ビスフェノール型エポキシエポコート828(エポキシ当量192)344g、エポコート1001(エポキ

あつた。

本実施例で得たプリプレグシートの貯蔵安定性と従来のプリプレグシートの貯蔵安定性の比較を下表に示す。安定性の評価は、接着力と作業性面から柔軟性(ハートループ)から判定した。

表 プリプレグシートの安定性

	実施例1	実施例2	従来のプリプレグシート	
			A	B
室温 23℃	6ヶ月以上	6ヶ月以上	10日	4ヶ月
40℃	30日以上	30日以上	2~3日	20~30日

従来のプリプレグシートAに用いた樹脂組成物は、シエル化学製エポコート828、85重量部とエポコート1004、15重量部、硬化剤四国化成キユアゾール2 PZ-CN 4重量部からなりBに用いた樹脂組成物は、ダウ・ケミカル社製DEN438 95重量部、チバ社製ECN-1280 5重量部、硬化剤三フツ化ホウ素モノエチルアミン5重量部からなるものである。

本発明になるプリプレグシートは熱硬化性樹脂

シ当量481)342g、メタクリル酸215g、ベンジルジメチルアミン3g、ハイドロキノン0.06gを仕込み105℃で6時間反応させて、酸価35のエポキシエステルを得た。このエポキシエステル20重量部をメチルエチルケトン70重量部に溶解した後ヘキサソールジオールジアクリレート10重量部を添加混合しワニスとした。

このワニス100重量部に対し光重合開始剤ミヒラクトンを2重量部を添加し、更に硬化剤三フツ化ホウ素モノエチルアミン6重量部を添加し混合溶解した。このワニスを上記エポキシ樹脂付着ガラスクロスの上に塗布し70℃で約25分間乾燥した。この時のワニス付着量は15g/m<sup>2</sup>であつた。その後、紫外線照射装置(実施例1と同じ装置)を用いて1800μw/cm<sup>2</sup>で3分間照射し光硬化部のみ硬化させプリプレグシートを得た。この実施例1、2のプリプレグシートをテープ状に切断し3.2mm×20mm×350mmの銅バーに巻きつけ、135℃で15時間加熱したところプリプレグテープは十分に硬化し、相互間の接着も良好で

層と硬化剤を光硬化性樹脂の硬化層でしや閉することにより、従来より問題となつていた貯蔵安定性が改良することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は従来のプリプレグシートの断面図、第2図は本発明の実施例になるプリプレグシートの断面図である。

#### 符号の説明

- 1…基材
- 2…半硬化した熱硬化性樹脂組成物層
- 3…基材
- 4…熱硬化性樹脂組成物層
- 5…硬化剤を含む光硬化した光硬化性樹脂組成物層

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

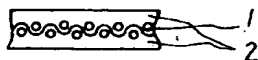
特開昭57-111322(4)

手続補正 (自発)

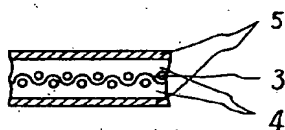
昭和56年2月6日

通

第1図



第2図



特許庁長官殿

事件の表示

昭和55年特許願第787631号

発明の名称

プリプレグシート

補正をする者

事件との関係

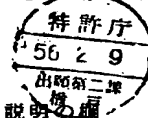
特許出願人

名称 (445) 日立化成工業株式会社

代理人

〒160  
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号  
日立化成工業株式会社内  
電話東京346-3111(大代表)

氏名 (7155) 弁護士 若林 邦彦



補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

補正の内容

1. 本願明細書第4頁下から5行目に「硬化剤」とあるのを「熱硬化性樹脂を硬化させるための硬化剤」と訂正します。